Ueber das

Monoresorcinphtaleïn

und

einige seiner Derivate

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

LEOPOLD KOHN

aus Czenstochau (Russ. Polen)

Basel

L. Reinhardt, Universitäts-Buchdruckerei

1891.

Ueber das

Monoresorcinphtaleïn

und

einige seiner Derivate

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

LEOPOLD KOHN

aus Czenstochau (Russ. Polen)

Basel

L. Reinhardt, Universitäts-Buchdruckerei

1891.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548817_0063

Seinen lieben Eltern

aus Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor **Græbe** im chemischen Laboratorium der Universität Genf während der Winter- und Sommer-Semester 1889/1890 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die mir stets bewiesene freundliche Theilnahme und Unterstützung meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Durch eine Natronschmelze spaltete Adolf Bæyer[1]) vom Fluoresceïn eine Resorcingruppe ab und gelangte zu einem Körper, dem **Monoresorcinphtaleïn.** Diesem Körper gab er die Formel der **Dioxybenzoylbenzoësäure**

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO—C_6H_3(OH)_2 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$$

Bæyer gelang es nicht, krystallisirbare Salze dieser Säure zu bekommen, und, abgesehen von dem später erwähnten Dibrommonoresorcinphtaleïn, stellte er auch keine Derivate von ihr dar. Den Constitutionsbeweis für das Monoresorcinphtaleïn stützte er hauptsächlich auf eine analoge Schmelze des Eosins, wobei ein Dibrommonoresorcinphtaleïn und ein Dibromresorcin resultiren, und ferner auf das Verhalten des Monoresorcinphtaleïns beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, wobei sich Fluoresceïn bildet und Phtalsäureanhydrid sublimirt. Diese Reaction vollzieht sich folgendermassen:

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 183. S. 21—24.

$$1)\quad C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO-\\ \diagdown CO-O\end{matrix}\begin{matrix}C_6H_3(OH)_2\\ H\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\diagdown\\ \diagdown CO\diagup\end{matrix}O + C_6H_4(OH)_2$$

$$2)\quad C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO-C_6H_3(OH)_2\\ \diagdown CO-OH\end{matrix} + H.C_6H_3(OH)_2 =$$

$$= H_2O + C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO-C_6H_3(OH)_2\\ \diagdown CO-C_6H_3(OH)_2\end{matrix}$$

respective

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO-C_6H_3\diagup(OH)\\ \diagdown CO-C_6H_3\diagdown(OH)\end{matrix}\!\!>O + H_2O$$

Die Bildung des Monoresorcinphtaleïns bei der Natronschmelze macht Bæyer anschaulich durch folgende Gleichung:

$$3)\quad C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO-C_6H_3(OH)_2\\ \diagdown CO-C_6H_3(OH)_2\end{matrix}\begin{matrix}HOH\\ (KOH)\end{matrix} =$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO-C_6H_3(OH)_2\\ \diagdown CO-OH\end{matrix} + C_6H_4(OH)_2$$

Die letzte Gleichung in der Form, wie sie hier angeführt ist, stellte Bæyer auf, nachdem er bewiesen hatte, dass das Fluoresceïn durch concentrirte Alkalien hydratisirt wird, und nachdem er für das hydratisirte Fluoresceïn die Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO-C_6H_3(OH)_2\\ \diagdown CO-C_6H_3(OH)_2\end{matrix}$$

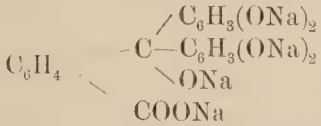
angenommen hat.[1])

Durch spätere Arbeiten erkannte Bæyer die Constitution des Fluoresceïns als die eines Lactons, und demzufolge gab er auch zu, dass beide Resorcinreste im Fluoresceïn an einen Kohlenstoff und nicht an zwei verschiedene gebunden sind.[2])

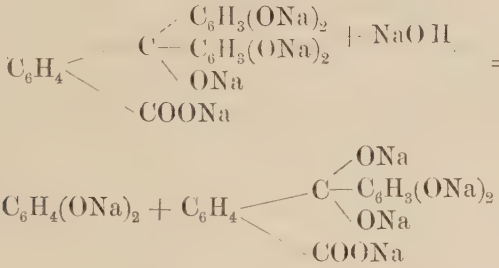
1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 183. S. 9.

2) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 202.

In Anbetracht dessen müsse die Formel des hydratisirten Fluoresceïns in einer concentrirten alkalischen Lösung folgende sein:

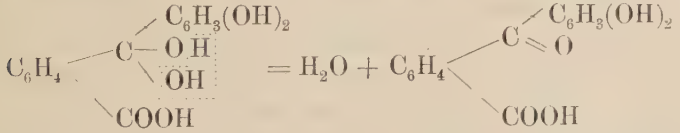


Bei der Natronschmelze wird ein Molecül Resorcin abgespalten und es resultirt das Natriumsalz des Monoresorcinphtaleïns:

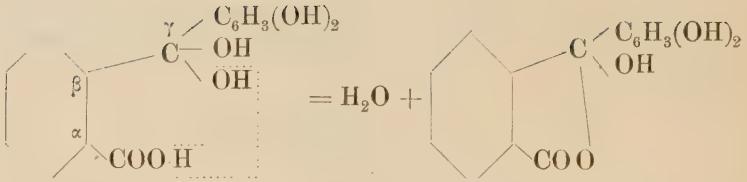


Beim Ansäuern dieses Natronsalzes werden die Hydroxyle und das Carboxyl wieder frei, aber in diesem Zustande wirken sie gleich aufeinander. Dabei kann die Reaction in zweierlei Weise stattfinden:

Zwei von diesen Hydroxylgruppen, wie bereits ersichtlich, sind an einen Kohlenstoff gebunden; sie haben desshalb eine Neigung, sich zu einem Anhydrid zu vereinigen, und dann resultirt, wie es aus der folgenden Gleichung ersichtlich ist, eine Ketonsäure, nämlich die Dioxybenzoylbenzoësäure.



Anderseits steht ein Hydroxyl zu der Carboxylgruppe in der γ-Stellung, und desshalb ist die Neigung zur Bildung eines Lactons vorhanden.



Aus dem Gesagten folgt, dass dem Monoresorcinphtaleïn zwei Constitutionsformeln, die eine der Ketonsäure oder die des Lactons zukommen können.

Ausser der erwähnten Bæyer'schen Abhandlung in den Annalen (Band 183) ist keine andere Arbeit über das Monoresorcinphtaleïn erschienen, und da Bæyer keine direkten und positiven Beweise für die Ketonformel liefert, so bleibt die Frage über die Constitution des Monoresorcinphtaleïns offen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Græbe habe ich das Studium über diesen Körper aufgenommen, um das Verfahren zur Darstellung desselben auf seine Ergiebigkeit zu prüfen (Bæyer gibt keine Ausbeute an). Von dem Monoresorcinphtaleïn versuchte ich zu seinen unbekannten Derivaten zu gelangen und in Zusammenhang mit denselben einen Aufschluss über seine Constitutionsformel zu ermitteln.

Monoresorcinphtaleïn aus Fluoresceïn.

Bei der Darstellung des Monoresorcinphtaleïns arbeitete ich genau nach der Vorschrift von Bæyer. [1])

130 Gr. Fluoresceïn wurden in einer Lauge, die 400 Gr. Aetznatron in $^3/_4$ Liter Wasser enthielt, aufgelöst. Diese Lösung wurde unter Umrühren so lange in einer Eisenschale vorsichtig eingedampft, bis ihre rothe Farbe von violett in bräunlich-gelb überging. Diese letzte Farbenänderung vollzieht sich bei einer Temperatur von 135° bis 137° C. Unter

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 183.

den angegebenen Versuchsbedingungen braucht man etwa eine Stunde Zeit dazu.

Es zeigte sich bei dieser Schmelze geeigneter, den Process mit dem Thermometer, als durch blosse Beurtheilung der Farbe, zu kontroliren, indem eine Temperaturerhöhung von 7°—10° C. über die oben erwähnte, die Ausbeute an Monoresorcinphtaleïn, beträchtlich beeinflusst.

Nachdem die Temperatur der Schmelze auf 137° C. gestiegen ist, wurde der ganze Inhalt der Eisenschale in kaltes Wasser gegossen, worin er sich leicht mit tiefbrauner Farbe auflöste. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur vollständigen Sättigung wurde diese braune Flüssigkeit milchig getrübt und schied nach kurzer Zeit gelbe Krystalle ab. Um die Substanz rein zu erhalten, wurde die noch heisse Lösung coliert. Die schmutzigen Krystalle und die Schmieren blieben auf dem Tuche. In dem Filtrate krystallirte dann das Monoresorcinphtaleïn in gelblichen, perlmutterartig glänzenden Blättchen aus. — Die Schmieren auf dem Coliertuche hielten noch einen grossen Theil des Monoresorcinphtaleïns zurück. Um es zu gewinnen, benutzte ich den Umstand, dass dasselbe in siedendem Wasser ziemlich löslich ist, die Schmieren dagegen fast gar nicht löslich sind. Nach mehrmaligem Auskochen des ganzen Inhaltes des Filtrirtuches mit Wasser, und nach heissem Filtriren, wurde das ganze Monoresorcinphtaleïn den Schmieren entzogen. Der wässerige Auszug schied schon beim Erkalten noch ganz erhebliche Mengen von Krystallen ab, welche nur viel gelber als die früheren gefärbt waren. Durch wiederholtes Kochen ihrer heissen, wässerigen Lösung mit Thierkohle wurde die Farbe derselben immer heller, und schliesslich gelang es mir, auf diesem Wege die Substanz in ein weisses Produkt überzuführen.

Aus den angewandten trockenen 130 Gr. Fluoresceïn (ohne Krystallwasser) habe ich 80 Gr. krystallwasserhaltigen Monoresorcinphtaleïn erhalten, was, nach der Reactionsgleichung (3), Seite 8 ausgerechnet, gegen 72 % der theoretisch möglichen Ausbeute entspricht.

Bei Versuchen, statt Aetznatron kaustisches Kali anzuwenden, zeigte sich, dass das letztere viel energischer auf das Fluoresceïn einwirkt, und dass bei einer unter den gleichen Bedingungen gehaltenen Schmelze die Ausbeute am Monoresorcinphtaleïn eine wesentlich geringere war.

Das Monoresorcinphtaleïn krystallisirt aus einer concentrirten, heissen, wässerigen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen; aus einer verdünnten Lösung in Kugeln aus weissen, seidenglänzenden, radialförmiggestellten Nadeln. Eine Lösung in verdünntem Alkohol scheidet nach längerem Stehen weisse, gestreifte Prismen ab.

Zur Analyse wurde die durch mehrmalige Krystallisation ganz weiss erhaltene Substanz angewandt. Sie wurde bei 105° C. bis zu constantem Gewicht getrocknet und alsdann verbrannt.

1) 0,3411 Gramm Substanz gaben 0,8157 Gramm CO_2 und 0,1179 Gramm H_2O.

2) 0,2190 Gramm Substanz gaben 0,5244 Gramm CO_2 und 0,0724 Gramm H_2O.

		Gefunden:		*Berechnet für:*
		I.	II.	$C_{14}H_{10}O_5$
C_{14}....	168....	65,20 %	65,29 %	65,12 %
H_{10}....	10....	3,84 %	3,68 %	3,87 %
O_5	80			
	258			

Die Eigenschaften des Monoresorcinphtaleïns sind schon von Bæyer beschrieben worden; nur liegt der Schmelzpunkt der ganz reinen Substanz bei 203,5° C. (normal Thermometer), während Bæyer gegen 200° C. angibt. Eine kleine Bräunung der Substanz wurde nur einige Grade unter der Schmelztemperatur beobachtet.

Die Krystalle enthalten Krystallwasser, das sie bei 100° C. verlieren. Bæyer gibt an, dass die aus verdünntem Alkohol erhaltenen Krystalle ein Molecül Krystallwasser enthalten.

Zu meiner Wasserbestimmung habe ich die aus heissem Wasser erhaltenen Krystalle angewandt, die im Exsiccator über concentrirte Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet wurden.

Krystallwasserbestimmung:

1) 0,6082 Gr. Substanz gaben in Trockenschranken bei 103 ° C. 0,0586 Gr. H_2O ab.

2) 0,7782 Gr. Substanz gaben in Trockenschranken bei 103 ° C. 0,0748 Gr. H_2O ab.

3) 0,5843 Gr. Substanz gaben im Dampfkasten (also bei 99 ° C.) 0,0559 Gr. H_2O ab.

Gefunden:			*Berechnet für:*
I.	II.	III.	$C_{14}H_{10}O_5 + 1^1/_2H_2O$
$H_2O = 9{,}63\ \%$	$9{,}61\ \%$	$9{,}57\ \%$	$9{,}47\ \%$

Die aus Wasser erhaltenen Krystalle enthalten also $1^1/_2$ Molecüle Krystallwasser.

Salze des Monoresorcinphtaleïns.

Natriumsalz.

Das Monoresorcinphtaleïn löst sich mit Leichtigkeit in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe unter Bildung eines Natronsalzes. Dieses Salz kann aber in analysirbarem Zustande aus der Lösung nicht isolirt werden.

Ammoniumsalz.

In eine heisse concentrirte Ammoniaklösung wird Monoresorcinphtaleïn bis zur neutralen Reaction zugegeben. Um beim Erkalten dieser Lösung eine Ausscheidung von freiem Monoresorcinphtaleïn vorzubeugen, wird die Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht. Alsdann ist man

sicher, dass die beim Erkalten ausgeschiedenen weissen Krystalle von Prismenform das Ammoniumsalz sind. Dieses Salz ist sehr löslich in Wasser. Beim Kochen seiner neutralen wässerigen Lösung verliert dieselbe einen Theil des Ammoniaks und röthet dann Lackmuspapier.

Das Ammoniumsalz hat den Schmelzpunkt 132°—134° C.; beim Schmelzen zersetzt es sich.

Silbersalz $C_{14}H_9O_5Ag$

fällt auf Zusatz von neutralem salpetersaurem Silber zu einer Lösung von neutralem Ammoniumsalz des Monoresorcinphtaleïns in Form eines weissen krystallinischen Pulvers (unter dem Microscop Prismen) aus. In heissem Wasser ist das Salz schwer löslich und krystallisirt daraus bei langsamem Erkalten in langen durchsichtigen Nadeln. Bei 100° zersetzt es sich etwas unter Dunkelfärbung.

Silberbestimmung:

Das exsiccatortrockene Salz wurde zur Analyse angewandt.

1) 0,1075 Gr. Substanz gaben 0,0312 Gr. Silber
2) 0,2160 Gr. » » 0,0627 Gr. »
3) 0,1403 Gr. » » 0,0411 Gr. »

	Gefunden:			*Berechnet für:*
	I.	II.	III.	$C_{14}H_9O_5Ag$
Ag =	29,02 %	29,03 %	29,29 %	29,58 %

Der Analyse nach ist im Molecül nur ein Atom Silber vorhanden. Dem Silbersalze kommt desswegen folgende Constitution zu:

$$C_6H_4\begin{cases}CO - C_6H_3(OH)_2\\ COOAg\end{cases}$$

oder nach der Lactonformel:

$$C_6H_4\begin{cases}C\begin{cases}OAg\\ C_6H_3(OH)_2\end{cases}\\ COO\end{cases}$$

Bariumsalz $[C_{14}H_9O_5]_2Ba + 2H_2O$

bildet sich beim Auflösen des Monoresorcinphtaleïns in einer Aetzbarytlösung. Das überschüssige Aetzbaryt wird durch einen Kohlensäurestrom (in der Wärme) ausgefällt. Die vom Niederschlag abfiltrirte und zum Krystallisiren durch Abdampfen concentrirte röthlich-gelbe Lösung scheidet schon nach einigen Stunden grosse, gut ausgebildete, glänzende, durchsichtige, gelbgefärbte Rhomboëder ab.

Das Bariumsalz ist ziemlich schwer löslich in heissem Wasser. Die Krystalle enthalten zwei Molecüle Wasser, das sie, anfangend bei einer Temperatur von 145° C., allmählig verlieren; die vollständige Entwässerung vollzieht sich aber bei 160°—163° C. Beim Erhitzen über 170° C. bräunt sich die Substanz.

Krystallwasserbestimmung:

0,7460 Gr. der exsiccatortrockenen Substanz bei 160° – 162° zu constantem Gewicht getrocknet gaben 0,0380 Gramm Wasser ab.

	Gefunden:	*Berechnet für:*
	I.	$(C_{14}H_9O_5)_2Ba + 2H_2O$
H_2O....	5,09 %	5,24 %

Bariumbestimmung:

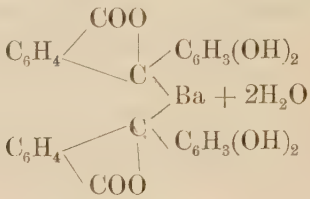
1) 0,3723 Gr. Substanz gaben 0,1252 Gr. $BaSO_4$
2) 0,7843 Gr. » » 0,2610 Gr. $BaSO_4$

Gefunden:		*Berechnet für:*
I.	II.	$(C_{14}H_9O_5)_2Ba + 2H_2O$
Ba = 19,77 %	19,56 %	19,94 %

Auf Grund der Analysen kommt dem Bariumsalze folgende Constitution zu:

$$C_6H_4\begin{cases}CO - C_6H_3(OH)_2\\ CO - O\end{cases}Ba + 2H_2O$$
$$C_6H_4\begin{cases}CO - O\\ CO - C_6H_3(OH)_2\end{cases}$$

oder von der Lactonformel ausgehend:



Acetylverbindung des Monoresorcinphtaleïns.

Als Acetylirungsmittel erwies sich Essigsäureanhydrid geeignet, da Acetylchlorid zu energisch angreift und Condensationsprodukte bildet.

Das Monoresorcinphtaleïn wird in überschüssigem Essigsäureanhydrid gelöst und $2^1/_2$ Stunden lang am Rücktlusskühler gekocht. Zum Schluss wird ein Theil des unveränderten Anhydrids abdestillirt, und der Kolbeninhalt erkalten gelassen. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich in der Lösung schöne, weisse Nadeln aus. Die Ausbeute an diesen wird vermehrt, wenn die Mutterlauge mit Alkohol versetzt wird. Die weissen Krystalle werden abfiltrirt, mit heissem und später mit kaltem Wasser nachgewaschen, zwischen Filtrirpapier getrocknet und im Vacuum über Aezkali so lange gelassen, bis der etwas anhaftende Essigsäuregeruch vollständig verschwunden ist und das Gewicht constant bleibt.

Die so erhaltene Acetylverbindung ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether. Kohlensaure Alkalien greifen sie in der Kälte gar nicht an, und nur sehr schwer bei andauerndem Kochen. In Natronlauge ist sie in der Kälte schwer löslich, in der Wärme leicht mit dunkelgelber Farbe. Aus diesen alkalischen Lösungen wird durch Salzsäure das regenerirte Monoresorcinphtaleïn als weisser Niederschlag ausgeschieden. Ammoniak löst die Acetylverbindung mit dunkelgelber Farbe und stark grüner Fluorescenz. Beim Ansäuern der verdünnten

ammoniakalischen Lösung wird diese nicht entfärbt; die concentrirte ammoniakalische Lösung angesäuert, scheidet gelbe Flocken ab, welche, wie eine qualitative Prüfung ergab, stickstoffhaltig sind. Das Ammoniak also wirkt hier nicht nur verseifend auf die Acetylgruppen, sondern greift auch in das Molecül hinein, indem es wahrscheinlich einen Sauerstoff durch eine Imidgruppe ersetzt.

Die Acetylverbindung löst sich in kochendem Acetylchlorid auf. In dieser Lösung krystallisiert sie beim Erkalten unverändert aus. Dieser Umstand beweist uns, dass in ihr keine freie Hydroxylgruppe vorhanden ist, denn in entgegengesetztem Falle wäre die Hydroxylgruppe mit dem Acetylchlorid in Reaction getreten.

Die Acetylverbindung schmilzt bei 131°C. ohne Zersetzung. Zur Analyse wurde die im Vacuum getrocknete Substanz angewandt.

1) 0,1759 Gr. Substanz gaben 0,4370 Gr. CO_2 und 0,0553 Gr. H_2O.

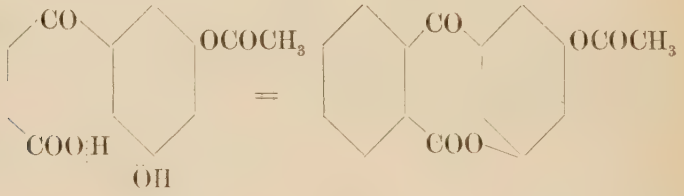
2) 0,2047 Gr. Substanz gaben 0,5093 Gr. CO_2 und 0,0654 Gr. H_2O.

		Gefunden		*Berechnet für*
		I	II	$C_{14}H_9O_5(CH_3CO)-H_2O$
C_{16}	192....	67,76 %	67,85 %	68,08 %
H_{10}....	10....	3,46 %	3,56 %	3,54 %
O_5	80....			
	282			

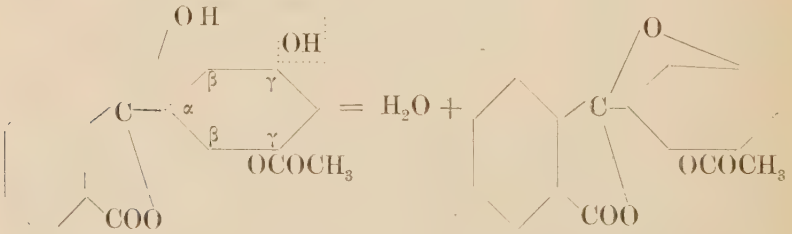
Aus den bei der Analyse gefundenen Zahlen ergiebt sich, dass bei der Acetylirung sich ein Monoacetylderivat minus ein Molecül Wasser bildet, also unter einer Wasserabspaltung; dass die Wasserabspaltung nicht zwischen zwei Molecülen Monoresorcinphtaleïn stattfindet, dafür spricht der relativ niedrige Schmelzpunkt dieser Verbindung; bei den später ausgeführten derartigen Condensationen zwischen zwei Molecülen Monoresorcinphtaleïn resultirten immer Körper, die einen bedeutend höhern Schmelzpunkt hatten.

Ueber die muthmassliche Stellung der Acetylgruppe in der Acetylverbindung kann die Thatsache der gleichzeitig dabei stattgefundenen Wasserabspaltung Aufschluss geben.

Nach der Bæyerschen Ketonformel kann bei der Wasserabspaltung voraussichtlich nur das der Carboxylgruppe zunächst liegende Hydroxyl betheiligt sein, wie es das folgende Constitutionsschema versinnbildlicht; dann muss sich die Acetylgruppe am Sauerstoffatom des anderen Hydroxyls befinden.



Durch eine Reaction in diesem Sinne müsste man nothgedrungen zu einem Körper gelangen, der in sich einen achtgliedrigen Ring enthält, wesswegen, nach der bisherigen Erfahrung, die Annahme einer solchen Reaction unmöglich erscheint. Durch die Lactonformel des Monoresorcinphtaleïns ist die Bildung des Körpers $C_{16}H_{10}O_5$ leicht erklärlich.



Bei so einer Constitution für die **Monoacetylverbindung des Monoresorcinphtaleïns** lassen sich die beschriebenen Eigenschaften dieser Verbindung leicht erklären. Was die Stellung der Acetylgruppe in diesem Falle betrifft, so ist es ersichtlich, dass die beiden Hydroxyle des Resorcinrestes in der

γ-Stellung zum Hydroxyl des Methankohlenstoffs stehen, und demzufolge resultirt immer die gleiche Acetylverbindung, gleichgiltig, ob die Wasserabspaltung zwischen dem einen oder dem zweiten Hydroxyl des Resorcinrestes stattfindet.

Benzoylverbindungen des Monoresorcinphtaleïns.

Benzoylchlorid löst das Monoresorcinphtaleïn erst bei längerem Erhitzen; dabei wirkt es dann, analog dem Acetylchlorid, condensirend ein.

Nach einigen Versuchen erwies es sich desshalb vortheilhaft, das Monoresorcinphtaleïn zuerst in wasserfreiem Aether zu lösen und dann das Benzoylchlorid zuzugeben.

Zwei Gramm gut entwässertes Monoresorcinphtaleïn werden in circa 25 Ccm. Aether gelöst und dazu 5 bis 7 Ccm. Benzoylchlorid zugegeben, wobei sofort eine kleine Temperaturerhöhung eintritt. Nach anderthalbstündigem Stehen wird dieses Gemisch eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht und zum Schluss der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt ein gelber Syrup, der noch viel unzersetztes Benzoylchlorid enthält. Um dieses zu entfernen, wird der Syrup mit kaltem Wasser tüchtig durchgeschüttelt. (Zur Beschleunigung der Reaction kann das Wasser etwas alkalisch gemacht werden.) Bei dieser Manipulation zersetzt sich das Benzoylchlorid, und der Syrup erstarrt und zwar krystallinisch durch die ausgeschiedene Benzoësäure. Die Masse wird vom Wasser abfiltrirt, gut ausgewaschen, in einen Kolben gebracht und mit Wasserdämpfen destillirt. Die Benzoësäure entweicht mit den Wasserdämpfen und das vielleicht vorhandene Monoresorcinphtaleïn löst sich in dem kochenden Wasser auf. Es hinterbleibt ein weisses, in kochendem Wasser unlösliches Pulver. Dieses abfiltrirt, gut heiss ausgewaschen, wird im Alkohol gelöst. Bei langsamem Erkalten dieser Lösung scheiden sich weisse, undurchsichtige Blättchen von krystallinischer Struktur aus. Diese Blättchen schmelzen bei 170°C.

Die zu constantem Gewicht im Vacuum getrockneten Krystalle werden zur Analyse angewandt.

1) 0,1850 Gr. Substanz gaben 0,4956 Gr. Kohlensäure und 0,0622 Gr. Wasser.

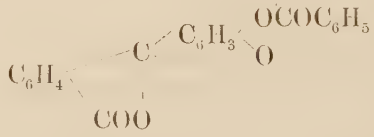
2) 0,2103 Gr. Substanz gaben 0,5654 Gr. Kohlensäure und 0,0699 Gr. Wasser.

		Gefunden		*Berechnet für*
		I	II	$C_{14}H_9O_5(C_6H_5CO)—H_2O$
C_{21}	252....	73,08 %	73,32 %	73,25 %
H_{12}....	12....	3,73 %	3,69 %	3,49 %
O_5	80....			
	344			

Die Benzoylverbindung ist schwer löslich im Aether und in kaltem Alkohol. Concentrirte Natronlauge löst sie langsam schon in der Kälte; kohlensaures Natron erst bei andauerndem Kochen.

Die alkalischen Lösungen mit verdünnten Säuren versetzt trüben sich und nach mehrstündigem Stehen krystallisiren aus ihnen zwei Körper, welche ihren Schmelzpunkten nach als die beiden Componenten der Benzoylverbindung, nämlich: Monoresorcinphtaleïn und Benzoësäure, sich erweisen.

Die bei der Analyse gefundenen Zahlen, wie auch das ganze Verhalten der Benzoylverbindung beweisen, dass sie eine **Monobenzoylverbindung des Monoresorcinphtaleïns** minus ein Molecül Wasser ist, und dass ihre Constitution der früher angegebenen für die Acetylverbindung ganz analog ist, nämlich folgende:



Im Jahre 1889 stellte *Böttcher*[1]) nach der Baumann'schen Benzoylirungsmethode[2]) höher benzoylirte Derivate des Tannins dar. Um auf analoge Weise zu einer mehr benzoylirten Verbindung des Monoresorcinphtaleïns zu gelangen, wandte ich versuchsweise die Baumannsche Methode auf dasselbe an.

Anderthalb Gramm Monoresorcinphtaleïn wurden in 3 Ccm. 30 %iger Natronlauge und 40 Ccm. Wasser gelöst und mit 3 Ccm. Benzoylchlorid versetzt. Die Lösung färbte sich rasch dunkler unter Temperaturerhöhung, trübte sich, und wurde dann schnell klar unter Abscheidung einer teigigen, gelben Masse, die gleich erstarrte. Die Masse wurde abfiltrirt, gut mit Wasser (anfangs mit saurem zum Zersetzen des Natronsalzes) nachgewaschen und mit Aether tüchtig durchgeschüttelt. Sie löste sich in demselben theilweise unter Gelbwerden der Flüssigkeit und Hinterlassung eines weissen Niederschlages, der abfiltrirt wurde.

Die abfiltrirte Substanz war fast gar nicht löslich in Aether, Ligroin und kaltem Alkohol, leicht löslich in Chloroform. Aus dem letzteren krystallisierte sie in perlmutterartig glänzenden Blättchen, die bei 178° C. schmolzen.

Durch kohlensaure Alkalien war diese Substanz nur bei andauerndem Kochen etwas angreifbar. In verdünnter Natronlauge löste sie sich so gut wie nicht; in concentrirter in der Kälte schwer, dagegen leicht beim Erhitzen. In solcher Lösung erleidete sie eine Spaltung in Monoresorcinphtaleïn und Benzoësäure. Ammoniak löste die Substanz schwer und gab keine fluorescirende Lösung, wie es bei dem Monoacetyl- und Monobenzoylderivat des Monoresorcinphtaleïns beobachtet wurde.

Die Analyse wurde mit der im Vacuum zu constantem Gewicht gebrachten Substanz ausgeführt.

0,2056 Gramm Substanz gaben 0,5458 Gramm CO_2
und 0,0647 Gr. H_2O.

1) Berl. Ber. Bd. XXII, S. 2706.
2) Berl. Ber. Bd. XIX, S. 3218; — Berl. Ber. Bd. XXI, S. 2744.

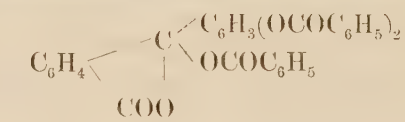
	Gefunden:		*Berechnet für* $C_{14}H_7O_5(C_6H_5CO)_3$
C_{32} 384	72,42 %	Asche	73,60 %
H_{22} 22	3,50 %		3,86 %
O_8 .... 128			
534			

Da aber nach der Verbrennung im Schiffchen etwas Asche zurückgeblieben ist, so sind die gefundenen Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff zu niedrig. Desshalb kann man auch keine exacten Schlüsse aus der Analyse ziehen.

Man weiss aber, dass obige Substanz eine Benzoylverbindung ist, wie ihre Spaltung in alkalischer Lösung beweist, und dass sie weder eine freie Carboxyl noch eine Hydroxylgruppe enthalten kann, was aus ihrem Verhalten gegen kohlensaure und kaustische Alkalien ersichtlich ist.

Es ist nicht anzunehmen, dass diese Verbindung ein Monobenzoylderivat ist, indem ihre Eigenschaften mit den früher angeführten für das Monobenzoylmonoresorcinphtaleïn nicht ganz identisch sind. Auch kann beregte Verbindung kein Dibenzoylderivat sein, weil sie sonst, laut dem Ketonschema für das Monoresorcinphtaleïn, eine freie Carboxylgruppe, oder, laut dem Lactonschema, eine freie Hydroxylgruppe haben müsste. Ausserdem ist der Kohlenstoffgehalt in einer Dibenzoylverbindung viel niedriger, als selbst der bei der Analyse gefundener.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist der beschriebene Körper eine **Tribenzoylverbindung des Monoresorcinphtaleïns** von der Formel



Trotz vielen angestellten Versuchen gelang es mir jedoch nicht, zum zweiten Male alle die Bedingungen zu treffen, unter welchen sich die Tribenzoylverbindung gebildet hat. Das aus dem ersten Versuche erhaltene Material reichte nicht zur zweiten Analyse und Weiterverfolgung nach dieser Richtung.

Durch die Acetylirungs- und Benzoylirungsversuche lässt sich die Zahl der Hydroxylgruppen im Monoresorcinphtaleïn nicht genau bestimmen, denn, abgesehen von der zuletzt beschriebenen Verbindung, deren Studium nicht vollendet wurde und desshalb nichts Positives bieten konnte, traten immer Wasserabspaltungen im Molecül ein. Um ihre Bildung zu verhindern, ersetzte ich einen Wasserstoff der Carboxyl-, respective der Hydroxylgruppe durch ein Aethylradical. Mit dem so erhaltenen Aether wiederholte ich die Acetylirungs- und Benzoylirungsversuche.

Aethylæther des Monoresorcinphtaleïns.

Der Aethylæther des Monoresorcinphtaleïns wird nach der allgemein üblichen Aetherificirungsmethode durch Einwirkung von Jodæthyl auf ein Silbersalz erhalten.

12 Gr. Monoresorcinphtaleïnsilber werden mit 18 Gr. Jodæthyl und 50 Ccm. Alkohol zwei Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abfiltriren des dabei gebildeten Jodsilbers und dem Abdestilliren des überschüssigen Jodæthyls und Alkohols hinterbleibt ein gelbgefärbter Syrup, der auf Zusatz von Wasser zu einem Kuchen erstarrt. Der Kuchen wird dann pulverisirt und eine halbe Stunde lang mit verdünntem Ammoncarbonat in der Kälte behandelt, um das etwa vorhandene Monoresorcinphtaleïn zu entfernen. Das vom Ammoncarbonat abfiltrirte Pulver wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol-Ligroin krystallisirt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren bekommt man weisse Prismen (bei grosser Concentration der Lösung auch Nadeln), welche bei 131° C. schmelzen, ohne sich zu zersetzen.

Die Ausbeute am Aethylæther des Monoresorcinphtaleïns beträgt 8,5 Gr., statt der berechneten 9,4 Gr.

Diese Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin. In Natronlauge und Ammoniak löst sie sich leicht

mit gelber Farbe. Kohlensaures Natron löst sie auch in der Kälte, aber schwer. Ammoncarbonat greift sie in der Kälte sehr wenig an, und nur bei sehr langem Einwirken, desswegen wurde es auch zum Waschen des Rohproduktes (um es vom Monoresorcinphtaleïn zu befreien) angewandt.

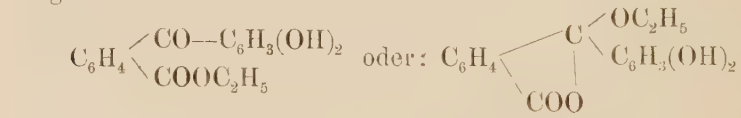
Aus den kalten alkalischen Lösungen wird der Aether unverändert ausgeschieden. Heisse Alkalien verseifen ihn.

Die Analyse wurde mit der im Vacuum zu constantem Gewicht getrockneten Substanz ausgeführt.

1) 0,2525 Gramm Substanz gaben 0,6194 Gramm CO_2 und 0,1078 Gramm H_2O.
2) 0,2627 Gramm Substanz gaben 0,6447 Gramm CO_2 und 0,1124 Gramm H_2O.

		Gefunden:		*Berechnet für:*
		I.	II.	$C_{16}H_{14}O_5$
C_{16}	192....	66,86 %	66,92 %	67,13 %
H_{14}....	14....	4,74 %	4,76 %	4,89 %
O_5	80....			
	286			

Der Analyse nach erwies sich die Substanz als ein **Monoæthylæther des Monoresorcinphtaleïns.** Ihre Constitutionsformel ist dann, je nachdem man für das Monoresorcinphtaleïnsilber die Keton- oder die Lactonformel annimmt, folgende:



Acetylverbindung des Aethers $C_{16}H_{14}O_5$.

Der Aethylæther wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid versetzt und zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Erst nach dieser Zeit geht er vollständig in Lösung. Nach dem Abdestilliren der gebildeten Essigsäure und des grössten Theiles des Anhydrids wird die Lösung so lange mit

Wasser geschüttelt, bis das noch vorhandene Anhydrid ganz in Essigsäure verwandelt wird. (Zur Beschleunigung der Reaction kann man das Wasser etwas alkalisch machen.) Bei dem Schütteln mit Wasser scheidet sich eine gelbliche, schmierige Masse ab, die durch Aether aufgenommen wird. Der Aether wird alsdann abgedampft und der Rückstand in heissem Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung krystallisirt die Acetylverbindung in prachtvollen weissen Nadeln, die bei 86° C. schmelzen.

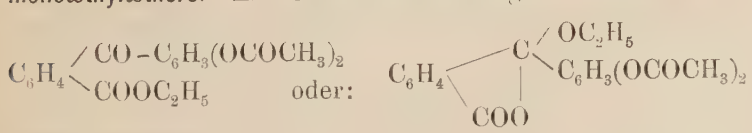
Diese Acetylverbindung ist ziemlich schwer löslich im Aether, etwas leichter im Alkohol; sie ist löslich in Essigsäureanhydrid; spurenweise löst sie sich in siedendem Wasser. Kalte Alkalien und Alkalicarbonate greifen sie überhaupt nicht an. Beim Kochen mit Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe und unter Zersetzung in ihre Componenten: Monoresorcinphtaleïn, Essigsäure und Alkohol.

Die Analyse wurde mit der im Vacuum zu constantem Gewicht getrockneten Substanz ausgeführt.

0,3168 Gramm Substanz gaben: 0,7513 Gr. Kohlensäure und 0,1378 Gr. Wasser.

		Gefunden:		*Berechnet für:*
		I.	II.[1])	$C_{20}H_{18}O_7$
C_{20}....	240....	64,67 %		64,86 %
H_{18}....	18....	4,83 %		4,86 %
O_7	112....			
	370			

Der Analyse und den Eigenschaften nach erwies sich diese Substanz als eine **Diacetylverbindung des Monoresorcinphtaleïns-monoæthylæthers.** Es kommt ihr also folgende Formel zu:



1) Eine zweite übereinstimmende Analyse wurde leider unter den Papieren verlegt und war später nicht mehr aufzufinden.

Benzoylverbindung des Aethylæthers $C_{16}H_{14}O_5$.

Der Aethylæther des Monoresorcinphtaleïns löst sich in kaltem Benzoylchlorid nur sehr schwer. Bei Erwärmen wirkt das Benzoylchlorid auf den Aether condensirend ein und liefert complicirte Produkte. Darum ist es geeignet, hier diejenige Methode anzuwenden, die bei der Benzoylirung des Monoresorcinphtaleïns gebraucht wurde.

Der Monoresorcinphtaleïnæthylæther wird in wasserfreiem Aether aufgelöst und mit Benzoylchlorid im Ueberschuss versetzt. Das ganze Gemisch wird am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zwei Stunden lang gekocht. Nachher wird der Aether abgedampft (wobei die Temperatur nicht über 40° C. steigen darf). Der syrupartige Rückstand wird mit kalter stark verdünnter Sodalösung versetzt und tüchtig umgeschüttelt. Anfangs bleibt er flüssig, bis das noch vorhandene Benzoylchlorid zersetzt wird. Nach etwa zwei Stunden scheidet sich ein gelblich weisses Pulver ab. Dies wird abfiltrirt, gut mit Wasser ausgewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung scheidet gleich beim Erkalten diamantglänzende durchsichtige, etwas gelblich gefärbte Blättchen ab.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 128° C.

Die zweimal aus Alkohol unkrystallisirte Substanz, zwischen Filtrirpapier und im Vacuum zu constantem Gewicht getrocknet, wurde zur Analyse angewandt.

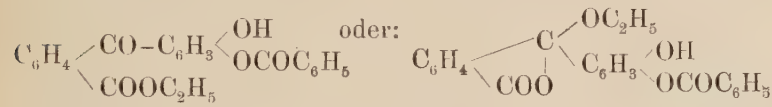
1) 0,2171 Gramm Substanz gaben 0,5618 Gramm CO_2 und 0,0864 Gramm H_2O.

2) 0,1987 Gramm Substanz gaben 0,5128 Gramm CO_2 und 0,0790 Gramm H_2O.

		Gefunden:		*Berechnet für*:
		I.	II.	$C_{23}H_{18}O_6$
C_{23}	276....	70,56 %	70,41 %	70,76 %
H_{18}	18....	4,42 %	4,43 %	4,61 %
O_6	96....			
	390			

Diese Verbindung ist ziemlich schwer löslich im Aether und kaltem Alkohol, leicht in heissem. Von concentrirten kaustischen Alkalien wird sie in der Kälte nur bei langem Stehen gelöst; warme Alkalien lösen sie mit gelber Farbe und unter Zersetzung in ihre Componenten: Monoresorcinphtaleïn, Benzoësäure und Alkohol; Alkalicarbonate wirken nur bei andauerndem Kochen ein.

Der Analyse und den Eigenschaften nach erwies sich die Verbindung als ein **Monobenzoylmonoresorcinphtaleïnmonoæthyläther**, in welchem eine Hydroxylgruppe frei ist; seine Constitutionsformel ist dann:



Alle Bemühungen, eine Dibenzoylverbindung zu erhalten, waren vergebens, denn eine verdünnte Lösung des Monoresorcinphtaleïns in Aether mit Benzoylchlorid in geschlossenem Rohre nur auf 45° erhitzt, gab schon complicirte Condensationsproducte.

Phenylhydrazon des Monoresorcinphtaleïns.

Ein Gramm Monoresorcinphtaleïn wird in circa 25 Ccm. Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge (ein kleiner Ueberschuss) des Phenylhydrazins versetzt. Das Gemisch wird auf einem Wasserbade am Rückflusskühler 5 Stunden lang gekocht. Zum Schluss destillirt man den Alkohol ab und wäscht die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit tüchtig mit Salzsäure und Wasser aus. Durch die Salzsäure und das Wasser wird das überschüssige Phenylhydrazin in Lösung gebracht; dabei erstarrt der Kolbeninhalt zu einer gelben brockigen Masse. Diese Brocken abfiltrirt, werden

in wenig Alkohol gelöst und aus dieser Lösung durch kaltes mit Salzsäure angesäuertes Wasser als gelblich-weisser flockiger Niederschlag ausgefällt. Zur weiteren Reinigung löst man den Niederschlag noch einmal in Alkohol auf und giesst sodann in kaltes destillirtes Wasser ein, wobei er sich fast weiss ausscheidet.

Aus Alkohol kann man diese Substanz krystallisirt erhalten, aber nur schwer, und sind die Krystalle gelb gefärbt.

Die Phenylhydrazinverbindung schmilzt bei 266°—269° C., je nach der Schnelligkeit der Erhitzung. Einige Grade unter der Schmelztemperatur tritt eine Bräunung ein.

In gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform etc., ist die Substanz schon in der Kälte leicht löslich; in Natriumcarbonat in der Kälte unlöslich, löslich in der Hitze, wobei Phenylhydrazingeruch auftritt. Bei Ansäuern der letzten Lösung fällt Monoresorcinphtaleïn aus.

Bei Uebergiessen mit concentrirtem Ammoniak löst sich die Phenylhydrazinverbindung mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; nach kurzer Zeit schlägt die gelbe Farbe ins Grüne über. Also auch bei dieser Verbindung bemerkt man die intensive Wirkung des Ammoniaks, indem er fluorescirende, selbst grüne Lösungen bildet, im Gegensatz zur Natronlauge, die nur zersetzend und nicht substituirend auf das Molecül wirkt.

Die Analysen wurden mit der im Vacuum zu constantem Gewicht gebrachten Substanz ausgeführt.

Stickstoffbestimmung:

0,1489 Gramm Substanz gaben bei 15° C. und 722 mm. Druck 11,3 Ccm. feuchten Stickstoff.

	Gefunden:	*Berechnet für*:
	I.	$C_{20}H_{14}O_3N_2$
N....	8,50 %	8,48 %

Verbrennung:

1) 0,2219 Gramm Substanz gaben 0,5869 Gramm CO_2 und 0,0777 Gramm H_2O (Asche).

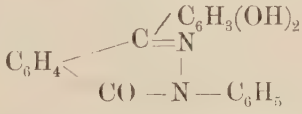
2) 0,2687 Gramm Substanz gaben 0,7164 Gramm CO_2 und 0,1034 Gramm H_2O.

		Gefunden:			*Berechnet für:*
		I.	II.	III.	$C_{20}H_{14}O_3N_2$
C_{20}....	240....	72,13 % (Aschenhaltig)	72,71 %	—	72,73 %
H_{14}....	14....	3,89 % (Aschenhaltig)	4,28 %	—	4,24 %
N_2	28....	—	—	8,50 %	8,48 %
O_3	48....				
	330				

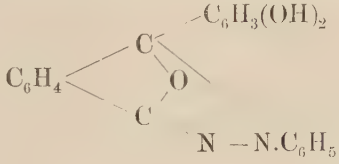
Die bei den Analysen gefundenen Zahlen stimmen auf die Formel $C_{20}H_{14}O_3N_2$. Bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf das Monoresorcinphtaleïn treten also zwei Molecüle Wasser aus, wie es aus der nachstehenden Gleichung ersichtlich ist:

$$C_{14}H_{10}O_5 + C_6H_5NH.NH_2 = 2H_2O + C_{20}H_{14}O_3N_2.$$

Demzufolge kann dem **Phenylhydrazon des Monoresorcinphtaleïns** folgende Constitutionsformel zukommen:



oder von der Lactonformel des Monoresorcinphtaleïns abgeleitet:



Reduction des Monoresorcinphtaleïns.

I. Reduction in alkalischer Lösung.

Vier Gramm Monoresorcinphtaleïn werden in der fünffachen Menge 30 % Natronlauge gelöst, mit circa 15 Ccm. Wasser verdünnt und mit Zinkstaub versetzt. Bei Erwärmen auf dem Wasserbade tritt rasch eine lebhafte Reaction ein. Dieselbe continuirt sich, indem der Kolben einer Temperatur von 50°—60° C. ausgesetzt wird. Nach $1^1/_2$ Stunden geht die Anfangs dunkelgelbe Farbe der Lösung in eine hellgelbe über, und da sie dann unverändert bleibt, so wird die Lösung mit Wasser verdünnt und von zurückgebliebenem Zinkstaub abfiltrirt. Das Filtrat wird dann angesäuert, und zwar stark, damit alles aufgelöste Zink weiter in der Lösung bleibe; dabei trübt sich das Filtrat milchig und scheidet alsbald weiss-gelbe Flocken ab, die sich zu einem Firniss zusammenballen. Da der Firniss schwer zum Auswaschen ist, halte ich für geeignet, die Lösung gleich nach dem Ansäuern mit Aether zu extrahiren.

Der ätherische Extrakt muss, um von allen mineralischen Beimengungen befreit zu werden, einige Male mit concentrirter Salzsäure geschüttelt und zuletzt mit destillirtem Wasser nachgewaschen werden. Bei Nichtbeachtung dieser Massregel ist die daraus gewonnene Substanz immer aschenhaltig.

Nach dem Abdampfen des Aethers hinterbleibt ein gelber Firniss, der beim Trocknen auf 120° C. und Durchreiben mit einem Glasstabe ganz fest erstarrt. Die so erstarrte Masse lässt sich leicht durch Verreiben in ein gelbes Pulver verwandeln. Dieses wurde zur Analyse angewandt:

1) 0,2726 Gramm Substanz gaben 0,6817 Gramm Kohlensäure und 0,1235 Gramm Wasser.

2) 0,2371 Gramm Substanz gaben 0,5957 Gramm Kohlensäure und 0,1052 Gramm Wasser.

		Gefunden:		*Berechnet für:*
		I.	II.	$C_{14}H_{12}O_4$
C_{14}....	168....	68,19 %	68,53 %	68,85 %
H_{12}....	12....	5,02 %	4,93 %	4,91 %
O_4	64....			
	244			

Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt zwischen 141° – 145° C. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, und sehr schwer löslich in Benzol. Aus diesen Lösungen kann sie direkt krystallinisch nicht erhalten werden. Ihre alkoholische, ätherische, wie auch alkalische Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft dunkel.

Der unkonstante Schmelzpunkt, die grossen Differenzen in den bei der Analyse gefundenen Zahlen und die leichte Oxydirbarkeit der Lösungen an der Luft beweisen, dass die Substanz nicht vollständig rein ist; sie ist entweder selbst unbeständig und verwandelt sich allmählig in einen oxydirten Körper oder sie ist von leicht oxydirbaren Beimengungen begleitet.

Die letzte Annahme erwies sich als richtig. Denn, indem man das gelbe Pulver mit Chloroform behandelt, färbt sich das Chloroform gelb und die Farbe des Pulvers geht in eine hellgrüne über. Das hellgraue Pulver zeigt dann unter dem Microscope eine deutlich krystallinische Structur und schmilzt bei 150° C. Das Chloroform löst also mit Leichtigkeit die Beimengungen, greift aber die Substanz nicht an. Die Beimengungen verhindern die Krystallisation des Reductionsproduktes; wenn man aber zu der alkoholischen Lösung des gelben Pulvers Chloroform zugibt, der die Verunreinigungen in Lösung erhält, so scheiden sich aus diesem Gemische schon nach kurzer Zeit Rosettchen von Nadeln aus, die denselben Schmelzpunkt 150° C. haben.

Eine mit diesen Nadeln ausgeführte Analyse ergab Zahlen, die genau mit den berechneten für $C_{14}H_{12}O_4$ übereinstimmen.

Das Reductionsprodukt $C_{14}H_{12}O_2$ unterscheidet sich von dem Monoresorcinphtaleïn $C_{14}H_{10}O_6$ durch plus zwei Wasserstoffe und minus einen Sauerstoff. Die Formel für diese Substanz wäre also in jedem Falle:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2—C_6H_3(OH)_2 \\ COOH \end{cases}$$

Denn gleichgültig, ob das Monoresorcinphtaleïn die Constitution einer Ketonsäure oder eines Lactons hat, muss es bei ziemlich starker Reduction in die Dioxybenzylbenzoësäure $C_{14}H_{12}O_4$ übergeführt werden.

Den theoretischen Voraussetzungen und der Analyse nach ist der durch Reduction erhaltene Körper die **Dioxybenzylbenzoësäure:**

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2—C_6H_3 \begin{cases} OH_{(3)} \\ OH_{(5)} \end{cases} \\ COOH \end{cases}$$

und er verhält sich auch, wie solch eine: er röthet Lackmus und bildet Salze. Er löst sich mit Leichtigkeit in verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten.

Silbernitrat fällt aus seiner neutralen ammoniakalischen Lösung ein weisses Silbersalz.

Er löst sich ferner in einer Aetzbarytlösung mit röthlich gelber Farbe auf. Nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure, Abfiltriren und Einengen des Filtrates, scheidet sich daraus das dioxybenzylbenzoësaure Barium als röthlich gelbes Pulver ab.

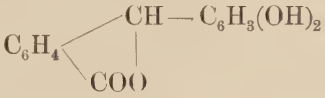
Die Dioxybenzylbenzoësäure ist ein beständiger Körper. Trotz vielen Bemühungen gelang es mir nicht, aus ihr durch Oxydation das Monoresorcinphtaleïn wieder darzustellen.

II. Reduction in saurer Lösung.

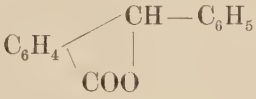
In Anbetracht dessen, dass das Monoresorcinphtaleïn in kaltem Wasser fast unlöslich ist, wandte ich zur Reduction die Methode von *Zincke* mit Zink und Salzsäure in verdünnter alkoholischer Lösung.

1 Gramm Monoresorcinphtaleïn wird in warmem, stark mit Wasser verdünntem Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung werden einige Stückchen Zink hinzugegeben und von Zeit zu Zeit concentrirte Salzsäure in kleinen Quantitäten zugesetzt. Es tritt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung ein. Nach zwei Stunden wird die Reaction abgebrochen, die Lösung mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Salzsäure versetzt und mit Aether extrahirt. Die aus dem ætherischen Extract gewonnene Substanz erwies sich identisch mit der schon beschriebenen Dioxybenzylbenzoësäure.

Im Falle, dass das Monoresorcinphtaleïn identisch mit der Dioxybenzoylbenzoësäure wäre, ist es zu erwarten, dass entweder bei dem ersten oder noch viel eher bei dem zweiten Reductionsversuche die Dioxybenzhydrylbenzoësäure, respective ihr inneres Anhydrid



entstehe, da die angewandten Reductionsmittel nicht zu den starken gehören, und gerade mittelst der letztbeschriebenen Methode Zincke[1]) die analoge Benzhydrylbenzoësäure



aus der Benzoylbenzoësäure dargestellt hatte.

Da aber weder bei dem ersten Versuche, noch bei dem zweiten, die Bildung der erwarteten Dioxybenzhydrylbenzoësäure wahrgenommen wurde, so geben diese Versuche keinen Aufschluss darüber, ob das Monoresorcinphtaleïn die Ketongruppe enthält.

[1]) Berliner Ber. Bd. VIII, S. 83.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Monoresorcinphtaleïn.

Wie schon früher erwähnt, wirkt Acetylchlorid auf das Monoresorcinphtaleïn nicht nur acetylirend, sondern auch condensirend ein. Beim Zusammenbringen des Monoresorcinphtaleïns mit einer doppelten der zur Acetylirung berechneten Menge des Acetylchlorids, schwillt die Masse schon in der Kälte auf. Wenn man sie auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bis zu vollständigem Nachlassen der Salzsäureentwicklung erwärmt, verwandelt sie sich allmählig in einen rothen Syrup.

Bei Anwendung von weniger Acetylchlorid und bei nicht so langer Erwärmung wird der Syrup sehr dickflüssig, und man bemerkt in ihm eine Ausscheidung von Krystallmehl. Diese ganze Masse in heissem Eisessig aufgelöst, scheidet nach 24stündigem Stehen weisse Krystalle ab.

Es gelang nicht, diese Krystalle in grösserer Quantität zu isoliren, aus welchem Grunde sie zu einer Analyse nicht reichten. Man musste sich daher nur mit dem Studium ihrer Eigenschaften begnügen.

Sie schmolzen bei über 285° C, wobei schon von 230° C. eine continuirliche Zersetzung stattfand. Sie waren schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter löslich in Chloroform und Eisessig. Sie lösten sich nicht in Carbonaten der Alkalien; in concentrirten caustischen Alkalien nur langsam in der Kälte, viel rascher in der Wärme. Diese Lösungen waren gelb gefärbt, die ammoniakalische zeigte ausserdem noch eine schwach grünliche Fluorescenz. Beim Ansäuern der alkalischen Lösungen nahm man einen Essigsäuregeruch wahr und in der Flüssigkeit krystallisirte ein Körper aus, der seinem Schmelzpunkte nach als Monoresorcinphtaleïn erkannt würde.

Die Ausbeute an Krystallen ist noch geringer, wenn man die Quantität des Acetylchlorids und die Dauer der Einwirkung, wie am Anfang angegeben, nicht verringert.

Ausser den oben beschriebenen weissen Krystallen bildet sich bei der Acetylchloridschmelze ein zweiter Körper und in weit grösseren Quantitäten.

Der ganze unter den ursprünglich angegebenen Verhältnissen (mit der doppelten der zur Acetylirung berechneten Menge Acetylchlorids) erhaltene rothe Syrup wird in kaltes Wasser gegossen, wobei er zu einem fleischrothen Pulver erstarrt. Dieses Pulver kann aus keinem Lösungsmittel krystallinisch erhalten werden. In Aether und Alkohol ist es schwer löslich in der Kälte. In heissem Alkohol aufgelöst und in kaltes Wasser gegossen, fällt es als ein ganz feiner, amorpher weisser Niederschlag aus.

Mit dem aus Alkohol durch Wasser gefällten Produkte wurde die Analyse ausgeführt und ergab folgende Resultate:

1) 0,1892 Gramm Substanz gaben 0,4537 Gramm Kohlensäure und 0,0662 Gramm Wasser.

2) 0,2133 Gramm Substanz gaben 0,5101 Gramm Kohlensäure und 0,0747 Gramm Wasser.

		Gefunden:		*Berechnet für:*
		I.	II.	$C_{28}H_{14}O_9(CH_3CO)_4$
C_{36}....	432....	65,37 %	65,21 %	64,86 %
H_{26}....	26....	3,89 %	3,89 %	3,90 %
O_{13}....	208....			
	666			

Von vorneherein weiss man, dass diese Substanz nicht vollständig rein ist, denn der weisse krystallinische Körper ist ihr beigemengt; und da man sie von dieser Beimengung nicht gänzlich befreien kann, so behandelte ich sie mit kochender Natronlauge und untersuchte die dabei entstandenen Produkte.

Der fleischrothe Niederschlag wird mit einem grossen Ueberschuss von Natronlauge in einem Kolben übergossen. Er löst sich darin mit braunschwarzer Farbe. Man kocht die schwarze Lösung so lange, bis ihre Farbe in eine metallisch-

glänzende, bluthrothe übergeht. Der Kolbeninhalt wird sodann mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Es scheidet sich gleich ein gelber flockiger Niederschlag aus, der rasch von der noch heissen Lösung abfiltrirt wird. Auf dem Filter wäscht man ihn noch mit heissem Wasser nach, wobei das beim Kochen mit Natronlauge aus dem weissen krystallinischen Körper gebildete Monoresorcinphtaleïn in Lösung geht. Zur weiteren Reinigung löst man den gelben Niederschlag in Natronlauge auf, fällt ihn zum zweiten Mal mit Salzsäure aus. Zum Schluss löst man ihn in wenig heissem Alkohol und fällt mit Wasser aus.

Der gelbe Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Phenol mit dunkelgelber Farbe. Aus Alkohol krystallisirt er schwer in dunkelgelben Prismen.

Ueber Zinkstaub destillirt gibt er kein Antracen.

Beim Erhitzen zersetzt er sich und es sublimiren weisse Nadeln, die dem Schmelzpunkt 128° nach, sich als Phtalsäureanhydrid erweisen. Die Zersetzung fängt schon an bei 250° C.; bei 330° C. ist der Körper noch nicht geschmolzen.

In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst sich die Substanz mit grosser Leichtigkeit. Die alkalischen Lösungen erscheinen, concentrirt, blutroth, — in auffallendem Lichte rosaroth, — in durchfallendem Lichte orangenroth.

Die Analysen wurden mit der bei 100° C. zu constantem Gewicht gebrachten Substanz ausgeführt.

1) 0,1788 Gramm Substanz gaben 0,4414 Gramm Kohlensäure und 0,0576 Gramm Wasser.

2) 0,1773 Gramm Substanz gaben 0,4385 Gramm Kohlensäure und 0,0559 Gramm Wasser.

		Gefunden:		*Berechnet für:*
		I.	II.	$C_{28}H_{18}O_9$
C_{28}	336....	67,32 %	67,45 %	67,47 %
H_{18}	18....	3,58 %	3,49 %	3,61 %
O_9	144....			
	498			

Herr Dr. *P. Juillard* und ich haben das Moleculargewicht dieser Substanz nach der Methode von Raoult in Phenol ausgeführt.

Moleculargewichtbestimmung.

3,440 Gramm Substanz wurden in 50,20 Gramm Phenol aufgelöst.

Die Erniedrigung der Krystallisirtemperatur betrug 0,9° C.

Der Modul für Phenol: 67,57.

Daraus das Moleculargewicht nach der Formel

$$\frac{3{,}440 \times 67{,}57 \times 100}{50{,}2 \times 0{,}9} = 514$$

Gefunden:	*Berechnet für* $C_{28}H_{18}O_9$
514	498

Die Analysen, wie auch die Moleculargewichtbestimmung beweisen, dass dem gelben Körper die Formel $C_{28}H_{18}O_9$ zukommt. Die Entstehung einer solchen Verbindung kann man sich vorstellen durch ein Zusammentreten zweier Molecüle Monoresorcinphtaleïn unter dem Austritt eines Molecüls Wasser:

$$C_{14}H_{10}O_5 + C_{14}H_{10}O_5 = C_{28}H_{18}O_9 + H_2O.$$

Wenn man für das Monoresorcinphtaleïn die ihm von Baeyer gegebene Constitution annimmt, so muss so eine Wasserabspaltung zu einem Säureanhydrid oder zu einem Säureester führen, wie es die folgenden Gleichungen veranschaulichen:

1) $$C_6H_4\begin{cases}CO - C_6H_2(OH)_2\\ COOH\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}CO - C_6H_3(OH)_2\\ COOH\end{cases} =$$

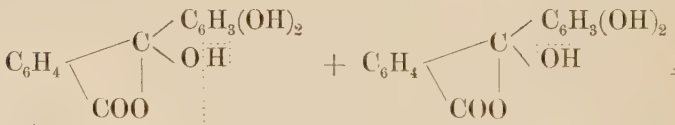
$$= H_2O + \begin{matrix} C_6H_4\begin{cases}CO - C_6H_3(OH)_2\\ CO\end{cases}O \\ C_6H_4\begin{cases}CO\\ CO - C_6H_3(OH)_2\end{cases}O \end{matrix}$$

2) $C_6H_4\begin{cases}CO-C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\\COOH\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}CO-C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\\COOH\end{cases} =$

$$= H_2O + \begin{matrix} C_6H_4\begin{cases}CO-C_6H_3(OH)_2\\COO\end{cases}\\ C_6H_4\begin{cases}CO-C_6H_3(OH)\\COOH\end{cases}\end{matrix}$$

Nun sind solche Anhydride und Ester gegen heisse caustische Alkalien unbeständig, denn sie werden in die entsprechenden Säuren übergeführt. Der Körper $C_{28}H_{18}O_9$ wurde durch Kochen des fleischrothen Pulvers mit Natronlauge erhalten, kann desswegen weder ein Säureester, noch ein Säureanhydrid sein.

Anders verhält es sich, wenn man für das Monoresorcinphtaleïn die Lactonconstitution annimmt; dann tritt die Wasserabspaltung zwischen zwei Alkoholhydroxylen ein, und es resultirt ein ætherartiger Körper, der gegen heisse Alkalien widerstandsfähig ist.

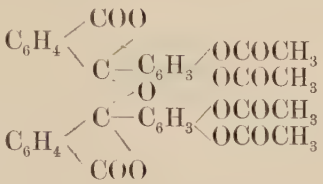


$$= H_2O + \begin{matrix} C_6H_4\begin{cases}COO\\C-C_6H_3(OH)_2\end{cases}O\\ C_6H_4\begin{cases}C-C_6H_3(OH)_2\\COO\end{cases}\end{matrix}$$

Das bei der Acetylchloridschmelze erhaltene fleischrothe Pulver ist ein Acetylderivat des Körpers $C_{28}H_{18}O_9$. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen (siehe oben) stimmen auf eine Tetraacetylverbindung. Die kleine Differenz in den Zahlen, welche für den Kohlenstoff dieser Tetraacetylverbindung berechnet und gefunden waren, rührt wahrscheinlich von der

kleinen Quantität des weissen krystallinischen Körpers, der, wie schon früher erwähnt, der Acetylverbindung beigemengt ist.

Dem **Tetraacetylat des $C_{28}H_{18}O_9$** kann man folgende Constitutionsformel geben:

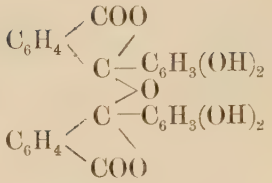


Ausser den früher beschriebenen Eigenschaften dieser Acetylverbindung, muss man noch ihre Unlöslichkeit in Carbonaten der Alkalien erwähnen, was durch das Constitutionsschema leicht erklärbar ist.

Benzoylchlorid wirkt bei Temperaturen über 40° C. selbst in ætherischer Lösung ganz analog dem Acetylchlorid auf das Monoresorcinphtaleïn ein.

Eine ætherische Lösung von Monoresorcinphtaleïn mit Benzoylchlorid in einem geschlossenen Rohre auf 100° C. erhitzt, liefert einen etwas dunkelgefärbten Körper. Diese Verbindung ist ein dem Tetraacetylat analoges Benzoylderivat. Sie ist ebenfalls schwer löslich im Aether und kaltem Alkohol, leicht löslich in Chloroform. Bei langsamem Erhitzen zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen. Heisse Natronlauge löst sie mit schwarzer Farbe, die beim Kochen in eine rothe übergeht. Aus dieser alkalischen Lösung wird durch Säuren ein flockiger, gelber Körper niedergeschlagen, der sich als identisch mit dem $C_{28}H_{18}O_9$ erweist.

Salze des



Natriumsalz.

Die Verbindung $C_{28}H_{18}O_9$ löst sich leicht in verdünnter Natronlauge unter Bildung eines Natronsalzes. Dieses Salz konnte aber nicht in reinem Zustande isolirt werden.

Bariumsalz des $C_{28}H_{28}O_9$

wird aus einer concentrirten, neutralen Auflösung des $C_{28}H_{18}O_9$ in Ammoniak durch Chlorbarium in Form eines flockigen rothen Niederschlages gefällt. Diese Fällung ist nicht vollständig.

Silbersalz $C_{18}H_{16}O_9Ag_2$.

Das Silbersalz wird dargestellt durch Fällen einer neutralen ammoniakalischen Auflösung des $C_{28}H_{18}O_9$ mit neutralem Silbernitrat. In verdünnten, kalten Lösungen entsteht es als ein gelatinöser Niederschlag, der sich schwer absetzt und schwer zum Filtriren ist. Abfiltrirt und getrocknet bildet er Brocken von cantaridenartigem Glanz; beim Zerreiben verwandeln sich die Brocken in ein dunkelrothes Pulver. Der gelatinöse Niederschlag verwandelt sich bei langem Stehen in destillirtem Wasser in prachtvolle rothe Nadeln. In concentrirter Lösung wird das Silbersalz durch Silbernitrat als ein rothes krystallinisches Pulver gefällt. Dieser Niederschlag verändert beim Trocknen sein Aussehen nicht.

Das Silbersalz ist roth. In Wasser ist es vollständig unlöslich. Bei 100° C. zersetzt es sich nicht; bei weiterem Erhitzen reduzirt es sich zu metallischem Silber. Es ist lichtbeständig.

Die Analysen wurden mit der bei 100° zu constantem Gewicht gebrachten Substanz ausgeführt.

Silberbestimmung:

1) 0,1652 Gaamm Substanz gaben 0,0531 Gramm Silber.
2) 0,1843 Gramm Substanz gaben 0,0554 Gramm Silber.

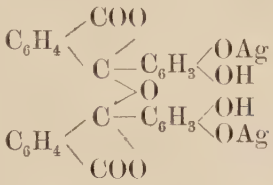
	Gefunden:		*Berechnet für.*
	I.	II.	$C_{28}H_{16}O_9Ag_2$
Ag = ...	30,31 %	30,06 %	30,33 %

Verbrennung:

0,2913 Gramm Substanz gaben 0,4994 Gramm Kohlensäure und 0,0547 Gramm Wasser.

		Gefunden:			*Berechnet für:*
		I.	II.	III.	$C_{28}H_{16}O_9Ag_2$
C_{28}	336....	46,66 %	-	—	47,19 %
H_{16}	16....	2,09 %	—	—	2,24 %
Ag_2....	216....	—	30,31 %	30,06 %	30,33 %
O_9	144....	—	—	—	—
	712				

Der Analyse nach sind im Molecül zwei Atome Silber vorhanden. Die Constitutionsformel des Silbersalzes ist alsdann folgende:



Diæthylæther des $C_{28}H_{18}O_9$.

Analog dem Aethylæther des Monoresorcinphtaleïns wird auch der Aethylæther des $C_{28}H_{18}O_9$ dargestellt. Das Silbersalz dieser Verbindung wird im Alkohol suspendirt und mit Jodoæthyl im Ueberschuss versetzt. Schon in der Kälte findet eine Reaction statt, die sich in der Farbenänderung des Silbersalzes anzeigt. Um sicher zu sein, dass die ganze Masse in Reaction getreten ist, wird das Gemisch eine Stunde lang am

Rückflusskühler gekocht. Darauf wird das unangegriffene Jodoæthyl abdestillirt, das gebildete Jodosilber abfiltrirt und mit Alkohol nachgewaschen. Das vorsichtig concentrirte Filtrat giesst man sodann in kaltes Wasser hinein, wobei eine gelbe Fällung entsteht.

Diese Fällung ist kein reiner Diæthylæther des $C_{28}H_{18}O_9$; sie ist ein Gemisch von Diæthylæther des $C_{28}H_{18}O_9$ und vom regenerirten $C_{28}H_{18}O_9$. Um die beiden Körper von einander zu trennen, kann man nach zwei Methoden verfahren. Die erste Methode beruht auf der grossen Löslichkeit des Diæthylæthers in Chloroform, so dass beim Begiessen des Gemisches mit diesem Lösungsmittel und bei raschem Abfiltriren der grösste Theil des $C_{28}H_{18}O_9$ auf dem Filter bleibt. Die zweite Methode beruht auf einer umgekehrten Reaction, nämlich auf der Schwerlöslichkeit des Diæthylæthers in kohlensauren Alkalien.

Die Trennung geschieht in beiden Fällen nicht vollständig; die zweite Methode liefert genauere Resultate und ist diese daher vorzuziehen.

Der Diæthylæther wird mit einer kalten, verdünnten Ammoncarbonat-Lösung kurz behandelt, abfiltrirt, gewaschen und zur weiterenReinigung in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt.

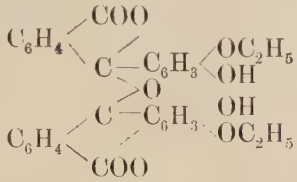
Krystallinisch kann man ihn aus verdünntem Alkohol bekommen. Die Ausbeute an Krystallen war so gering, dass sie zur Analyse nicht reichten.

Die Analyse wurde mit dem gefällten Produkte ausgeführt, das bei 100° C zu constantem Gewicht gebracht wurde.

0,1795 Gramm Substanz gaben 0,4554 Gramm Kohlensäure und 0,0692 Gramm Wasser.

		Gefunden:	*Berechnet für*: $C_{18}H_{16}O_9(C_2H_5)_2$
C_{32}	384	69,19 %	69,31 %
H_{26}	26	4,29 %	4,69 %
O_9	144		
	554		

Der Analogie mit dem Silbersalze und der Analyse nach ist dieser Körper ein **Diæthylæther** des $C_{28}H_{18}O_9$ und es kann ihm folgende Constitutionsformel zukommen:

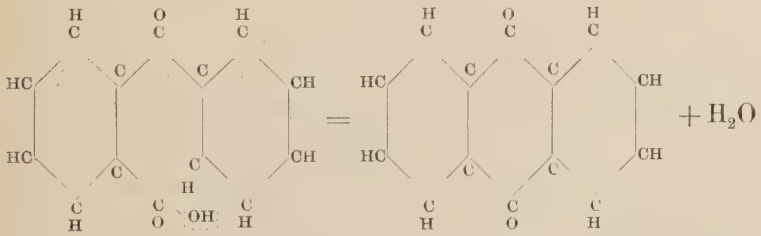


Der Diæthylæther $C_{32}H_{26}O_9$ ist löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht löslich in Chloroform. In kohlensauren Alkalien löst es sich schon in der Kälte, aber erst bei langem Einwirken. Kaustische Alkalien lösen ihn leicht in der Kälte mit rother Farbe, wobei schon eine verseifende Wirkung bemerkt wird.

Beim Erhitzen fängt er an, sich bei 160° C. zu zersetzen; die schon stark zersetzte Substanz schmilzt bei gegen 207° C.

Die Ausbeute an dem Diæthylæther ist sehr gering.

Wenn man das Constitutionsschema einer Ortho-Benzoylbenzoësäure betrachtet, so sieht man, dass man leicht durch eine Wasserabspaltung zu einem Antracenderivate gelangen kann.



Und in der That ist es gelungen, bei Anwendung der Condensationsmittel, wie Phosphorpentoxyd und concentrirte Schwefelsäure, aus der O-Benzoylbenzoësäure, aus ihrer Homo-

logen und Substitutionsderivaten die entsprechenden Antrachinone, darzustellen.

Es liegt der Gedanke nahe, dass, wenn das Monoresorcinphtaleïn eine O-Dioxybenzoylbenzoësäure ist, aus ihm unter geeigneten Umständen das Purpuroxanthin entstehe, wie es auch die folgende Gleichung anschaulich macht.

$$C_6H_4\begin{cases}CO-C_6H_2H\begin{cases}(OH)_{(3)}\\(OH)_{(5)}\end{cases}\\CO\,OH\end{cases} = H_2O + C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C_6H_2\begin{cases}OH_{(3)}\\OH_{(5)}\end{cases}$$

Trotz mannigfaltig angestellten Versuchen mit Anwendung der erwähnten Condensationsmittel, konnte ich nirgends, selbst in Spuren, die Bildung eines Antracenderivates nachweisen.

Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Monoresorcinphtaleïn.

Das Monoresorcinphtaleïn löst sich schon in kalter concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe auf. Bei mehrtägigem Stehen verwandelt die Schwefelsäure das Monoresorcinphtaleïn in ein Produkt, das in kaltem Wasser mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz ziemlich löslich ist. Dieser Körper wurde nicht näher untersucht, nachdem ich mich durch Destillation über glühenden Zinkstaub überzeugte, dass er kein Antracenderivat ist. Es scheint, dass hier die Schwefelsäure nur sulfurirend wirkt.

Eine Auflösung von Monoresorcinphtaleïn in concentrirter Schwefelsäure wurde allmählig auf 180° C. erhitzt, wobei sie sich immer dunkler färbte. Diese Auflösung wird bei dieser Temperatur $^3/_4$ Stunden lang gehalten, und alsdann, nach dem Erkalten, in dünnem Strahle in kaltes Wasser gegossen. Sie erstarrt dabei zu einer breiigen Masse, die sich nach dem Umrühren mit einem Glasstabe in einen gelbgrünen, körnigen Niederschlag verwandelt. Dieser, abfiltrirt, wird zur weiteren Reinigung in verdünnte Natronlauge eingetragen, worin er

sich sehr leicht mit rothgelber Farbe und einer stark grünen Fluorescenz löst. Salzsäure scheidet aus dieser alkalischen Lösung gelbgrüne Flocken ab, die beim Filtriren immer dunkler werden und sodann beim Trocknen eine glänzende braunschwarze Farbe annehmen. Die trockene Substanz, pulverisirt, hat einen braungelben Stich.

Diese braunschwarze Substanz ist etwas löslich in kaltem Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Ein Zusatz von Säuren vergrössert die Löslichkeit. In siedendem Wasser löst sie sich in beträchtlichen Quantitäten. Beim Erkalten dieser Lösung scheiden sich in geringer Menge gelbe Flocken ab, die alle Reactionen des Fluoresceïns zeigen.

Alkohol und Aether lösen das Pulver leicht mit rothbrauner Farbe.

Aus keinem Lösungsmittel konnte es krystallinisch erhalten werden.

Trotz mehrmaligem Auflösen der Substanz in Alkalien und Ausfällen mit Salzsäure, zeigte sie immer bei einer qualitativen Untersuchung, selbst nach dem sorgfältigsten Auswaschen, einen Schwefelgehalt. Eine quantitative Untersuchung der zwei Mal aus alkalischer Lösung gefällten Substanz ergab folgende Resultate:

Schwefelsäurebestimmung:

0,4680 Gramm Substanz gaben 0,1104 Gramm $BaSO_4$.

	Gefunden:
SO_3 =	8,09 %

Verbrennung:

0,2359 Gramm Substanz gaben 0,5844 Gramm Kohlensäure und 0,0677 Gramm Wasser.

	Gefunden:	*Berechnet für:* $(C_{20}H_{12}O_5)_3 + SO_3$
C	67,56 %	66,91 %
H	3,19 %	3,34 %
SO_3....	8,09 %	7,43 %

Wie schon erwähnt, scheidet sich aus einer heiss gesättigten wässerigen Lösung dieses Körpers beim Erkalten Fluoresceïn aus. In dieser Lösung kann man auch mittelst Chlorbarium Schwefelsäure nachweisen. Gestützt auf diese Thatsachen, wie auch auf andere Eigenschaften: das äussere Aussehen, Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel etc., und die bei der Analyse gefundenen Zahlen, kann man diesen Körper als identisch mit derjenigen Verbindung betrachten, die Bæyer[1]) beim Erhitzen des Fluoresceïns mit concentrirter Schwefelsäure erhalten hat. Es ist also eine labile Verbindung von Fluoresceïn und Schwefelsäure, die zum Theil durch kochendes Wasser oder kalte Alkalien zerlegt wird. Das Verhältniss der Schwefelsäure zum Fluoresceïn ist in dieser Verbindung wechselnd; es ist nämlich abhängig von der Zahl der Auflösungen in Alkalien, von der Dauer des nachherigen Auswaschens und von der Temperatur der Waschwässer.

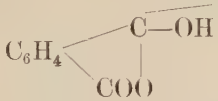
Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Monoresorcinphtaleïn.

Beim Erhitzen des Monoresorcinphtaleïns mit Phosphorpentoxyd entsteht ein Körper mit gelbgrüner Farbe und grüner Fluorescenz, der in heissem Wasser etwas löslich ist. Dieser Körper ist phosphorhaltig. Durch mehrmaliges Auskochen mit verdünnten Alkalien kann er von der Phosphorsäure befreit werden. Bei Ansäuern einer gekochten alkalischen Lösung scheidet sich Fluoresceïn aus.

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 183.

Die im Anfang ausgesprochene Meinung, dass dem Monoresorcinphtaleïn ausser der ihm von Bæyer gegebenen Constitution einer Ketonsäure, noch die Constitution eines Lactons zukommen kann, fand ihre Bestätigung in der Bildungsweise und in den Eigenschaften der meisten vom Monoresorcinphtaleïn derivirenden Verbindungen.

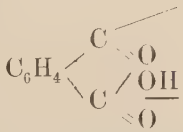
Das Verhalten des Monoresorcinphtaleïns gegen viele Reagenzien, wie Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid, Acetylchlorid, concentrirte Schwefelsäure und einige andere, lässt sich nur durch die Annahme des Lactoncomplexes:



in seinem Molecül erklären.

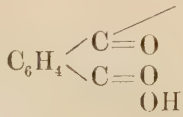
Dieses kann aber nicht genügen, um sich ausschliesslich für die Lactonconstitution dieser Verbindung auszusprechen. Wie aus dieser Arbeit ersichtlich, ist das Monoresorcinphtaleïn in einem Theile seiner Derivaten, wie zum Beispiel, in seinen Salzen und dem Aethylæther, leicht als die Dioxyorthobenzoylbenzoesäure annehmbar, und ist die Möglichkeit solcher Fälle, wo es ausschliesslich nur als Ketonsäure reagieren kann, nicht ausgeschlossen.

Der grössten Wahrscheinlichkeit nach hat das Monoresorcinphtaleïn ein doppeltes Verhalten und zeigt die Erscheinung der Tautomerie am Wasserstoff des Complexes:

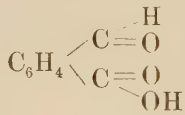


indem dieser Wasserstoff von dem Sauerstoff des einen Kohlenstoff an den Sauerstoff des zweiten Kohlenstoff wandert.

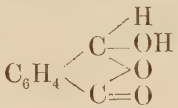
So eine Wanderung des Wasserstoffatoms wurde schon bei anderen Phtalsäurederivaten, die dieselbe Gruppe:



enthalten, constatirt. So hat *Racine*[1]) gefunden, dass die Phtalaldehydsäure, der der Bildung und Eigenschaften nach unbedingt die Constitutionsformel:



zukommt, in ihren meisten Derivaten die Constitutionsformel:



behält.

Die von *Racine* beim Studium der Phtalaldehydsäure constatirten Thatsachen stimmen also mit den von mir errungenen Resultaten überein, und demzufolge befürworten sie die Annahme der **Tautomerieerscheinung** im Molecül des **Monoresorcinphtaleïns.**

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 239. S. 78.

Zusammenfassung.

Folgende Verbindungen sind in dieser Arbeit beschrieben:

1) Monoresorcinphtaleïn (Darstellung aus Fluoresceïn).

2) Salze des Monoresorcinphtaleïns.

3) Monoacetylverbindung des Monoresorcinphtaleïns.

4) Benzoylverbindungen des Monoresorcinphtaleïns:
   a) Monobenzoylverbindung,
   b) Tribenzoylverbindung.

5) Monoæthylæther des Monoresorcinphtaleïns.

6) Diacetylverbindungen dieses Aethylæthers.

7) Monobenzoylverbindungen dieses Aethylæthers.

8) Phenylhyldrazon des Monoresorcinphtaleïns.

9) Dioxy-ortho-benzylbenzoësäure: $C_3H_4\begin{cases}CH_2-C_6H_3\begin{cases}OH_{(3)}\\OH_{(5)}\end{cases}\\COOH\end{cases}$

10) Aether des Monoresorcinphtaleïns: $\begin{matrix}C_{14}H_9O_4\\C_{14}H_9O_4\end{matrix}\!\!>\!O$

11) Salze des $C_{28}H_{18}O_9$.

12) Tetraacetylverbindung des $C_{28}H_{18}O_9$.

13) Diæthylæther des $C_{28}H_{18}O_9$.